

Algunos problemas de parciales

1. En un recipiente adiabático que inicialmente contiene 1kg de mercurio líquido a 100°C se agrega un cubito de 50g de hielo a 0°C. Luego se espera que el sistema alcance el equilibrio. Si todo el proceso se produce a presión constante:

- Indique el contenido final del recipiente.
- Calcule la variación de entalpía.
- Encuentre la variación de entropía del sistema.

Datos: $c_{Hg} = 0,033 \frac{\text{cal}}{\text{Kg}}$, $c_{hielo} = 0,5 \frac{\text{cal}}{\text{Kg}}$, $c_{agua} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{Kg}}$, $l_{fusionhielo} = 80 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = l_f$

Resolución: a. Primero asumimos que todo el hielo se derrite. Si m_h denota los 50g de hielo y m_{Hg} el kilo de mercurio, la ecuación de intercambio de calores es

$$0 = l_f m_h + m_h c_{agua} (T_f - 273K) + m_{Hg} c_{Hg} (T_f - 373K).$$

De aquí se despeja T_f , dando un valor de 264K, lo cual es absurdo porque los elementos del sistema estaban inicialmente a mayor temperatura. Entonces estuvo mal asumir que se derretía completo el hielo.

Asumimos ahora que cierta cantidad de masa m_{agua} , menor a 50g, es la que se derrite. La temperatura final entonces debe ser 273K, ya que finalmente coexisten hielo y agua. La ecuación ahora es

$$0 = l_f m_{agua} + m_{Hg} c_{Hg} (273K - 373K),$$

por lo que de aquí despejamos y tenemos $m_{agua} = 41,25g$. La respuesta al ítem a. es entonces que tenemos finalmente 41.25g de agua, 8.75g de hielo y 1kg de mercurio todo a 273K.

b. Como es a presión constante, la variación de entalpía total coincide con el calor total intercambiado. Pero este último es cero ya que el calor cedido por el mercurio es obtenido por la porción de hielo que se derrite. Por lo que el calor total es cero, y la variación de entalpía total es cero también.

c. Para calcular la variación de entropía, tanto m_{agua} como de m_{Hg} , nos imaginamos un proceso reversible que vaya del estado inicial al final. En particular, como realmente todo sucede a presión externa constante, podemos tomar como nuestro proceso reversible un isobárico con la presión interna del sistema igual a la externa. Esto permite decir que la variación de entalpía del proceso reversible que me estoy imaginando es igual al calor de este proceso. Además, para el hielo que se derrite puedo suponer un proceso isotérmico (ya que son iguales las temperaturas inicial y final, no así para el mercurio). Entonces:

$$\Delta S_{agua} = \int_{Reversible(P=cte, T=cte)} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{Reversible} dH = \frac{\Delta H}{T} = \frac{l_f m_{agua}}{273K},$$

$$\Delta S_{Hg} = \int_{Reversible(P=cte)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{Reversible(P=cte)} \frac{c_{Hg} m_{Hg} dT}{T} = c_{Hg} m_{Hg} \log \left(\frac{273K}{373K} \right).$$

La porción de hielo que no se derrite no sufre un cambio de entropía ya que se podría hacer la cuenta como para ΔS_{agua} pero daría cero al momento de evaluar ΔH que es el calor a presión constante. Por lo tanto la variación de entropía es la suma de las variaciones recién calculadas y da mayor que cero, mostrando la irreversibilidad del proceso.

2. Se tiene un recipiente de paredes rígidas y volumen V_T , dividido en dos compartimientos por un pistón. Dentro del compartimiento izquierdo, de volumen V_i , hay un gas ideal monoatómico ($C_v = \frac{3}{2}R$), y en el otro compartimiento hay vacío. Todo el sistema se mantiene dentro de un baño térmico a temperatura T constante. Datos: V_T, V_i, T . En cierto instante suelta el pistón, expandiéndose el gas hasta ocupar todo el volumen V_T .

- Calcular la variación de entropía del gas eligiendo un proceso reversible entre el estado inicial y el final.
- Halle el calor absorbido por el gas durante la expansión. Se verifica la ecuación de las adiabáticas?

Resolución a. Sabemos que el estado inicial y final tienen la misma temperatura T , por encontrarse el sistema dentro de un baño térmico a esa temperatura. Por esto, es razonable tomar como proceso imaginario reversible uno que sea isotérmico. Lo usamos para calcular la variación de entropía:

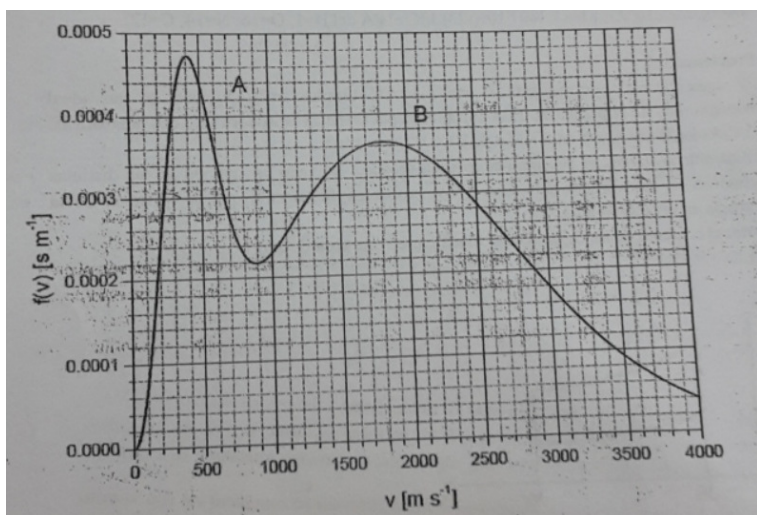
$$\Delta S = \int_{Reversible(T=cte)} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{Reversible(T=cte)} (dU + \delta W) = \frac{1}{T} \int_{Reversible(T=cte)} p dv = nR \log \left(\frac{V_T}{V_i} \right),$$

donde usamos que dU es cero para un gas idea en un proceso isotérmico. Vemos entonces que $\Delta S > 0$. b. Primero que nada notar que el calor absorbido por el gas no tiene por qué ser el calor usado en el item anterior que correspondía al calor en un proceso reversible isotérmico. El calor absorbido por el gas corresponde al proceso de expansión a presión externa igual a cero, el cual es un proceso irreversible. Por la primera ley, $Q = \Delta U + W$, y tenemos que $\Delta U = 0$ porque no cambia la temperatura y es un gas ideal, y también tenemos que $W = p_{ext}\Delta V = 0$, por ser nula la presión externa. Entonces $Q = 0$. Vemos que si bien el proceso fue adiabático, la entropía efectivamente aumentó. La razón es que no fue un proceso reversible. Además, se puede ver que la ecuación de las adiabáticas $PV^\gamma = cte$. no se satisface, ya que las adiabáticas del gas ideal cruzan a las isothermas, pero en el proceso en cuestión el insitante inicial y final pertenecen a la misma isoterma. La razón por la que no se satisface la ecuación de las adiabáticas es nuevamente porque el proceso es irreversible, y la ecuación $PV^\gamma = cte$. solo vale para procesos adiabáticos reversibles. También, ya que estamos, corroboramos la segunda ley según la desigualdad de Clausius. La recordamos:

$$\int \frac{\delta Q}{T} < \Delta S,$$

donde T es la temperatura de la fuente. En el caso del ejercicio, el lado izquierdo es cero por ser adiabático el proceso, mientras que el lado derecho es el calculado en el item a. y es mayor a cero.

3. En un recipiente con higrógeno gaseoso se produce una contaminación con otro gas. Luego del análisis estadístico del gas contaminado a 400K se obtiene la función de distribución de velocidades escalares de la figura con la condición de normalización $\int_0^\infty f(v)dv = 1$. La función de distribución



total es la suma de las distribuciones de cada gas, pesadas con un factor según su participación en la mezcla: $f_T(v) = \alpha f_A(v) + \beta f_B(v)$, con $\alpha + \beta = 1$. Se considera que cada gas por separado tiene una distribución del tipo Maxwell-Boltzmann.

- Determinar de forma aproximada la velocidad más probable de cada uno de los tipos de moléculas.
- Determinar cuál de los picos, A o B, correspondo al hidrógeno.
- Determinar peso molecular de cada gas, se trata de O₂, N₂, CO₂? (se dan como dato las masas moleculares de estos gases en relación al hidrógeno)
- Determinar la composición aproximada del gas total (el porcentaje de moléculas correspondiente a cada sustancia).

Resolución: a. Las velocidades más probables aparecen en los picos, por lo tanto de ver el gráfico se ve que $v_P^A = 400m/s$ y $v_P^B = 1800m/s$.

b. La velocidad más probable, dada una distribución de velocidades Maxwelliana, viene dada por $v_P = \sqrt{2kT/m}$, por lo que la velocidad más probable es mayor cuanto más chica es la masa, en este caso el hidrógeno se supone que tiene menor masa que su contaminante, así que los $1800m/s$ del gas B corresponden al hidrógeno.

c. Tomando el cociente entre las dos velocidades más probables tenemos:

$$4,5 = \frac{\sqrt{2kT/m_B}}{\sqrt{2kT/m_A}},$$

por lo que $m_A = 20m_B$ aproximadamente. (No pareciera esto coincidir con los datos de las masas)

d. Queremos hallar α y β y tenemos que $f_T(v) = \alpha f_A(v) + \beta f_B(v)$. Podemos evaluar esta expresión en dos puntos del gráfico, el punto $(v_P^A, f_T(v_P^A))$ y el punto $(v_P^B, f_T(v_P^B))$. De esta manera tenemos dos ecuaciones con dos incógnitas y basta despejar α y β .